

⑩ 日本国特許庁 (JP) ⑪ 特許出願公開
 ⑫ 公開特許公報 (A) 昭60-231630

⑬ Int.Cl. ¹ C 07 C 69/618 // B 01 J 23/44	識別記号 67/56	序内整理番号 6556-4H 6556-4H 7059-4G	⑭ 公開 昭和60年(1985)11月18日 審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)
--	---------------	---	---

⑮ 発明の名称 桂皮酸エステル類の製造法

⑯ 特願 昭59-87241
 ⑰ 出願 昭59(1984)4月28日

⑱ 発明者 和田 啓輔	横浜市緑区鴨志田町1000番地 三菱化成工業株式会社総合研究所内
⑲ 発明者 小林 喜光	横浜市緑区鴨志田町1000番地 三菱化成工業株式会社総合研究所内
⑳ 発明者 加曾利 行雄	横浜市緑区鴨志田町1000番地 三菱化成工業株式会社総合研究所内
㉑ 出願人 三菱化成工業株式会社	東京都千代田区丸の内2丁目5番2号
㉒ 代理人 弁理士 白川 義直	

明細書

1. 発明の名称

桂皮酸エステル類の製造法

2. 特許請求の範囲

(1) パラジウム金属またはその化合物の存在下に、ステレン類を脂肪族アルコール、一酸化炭素及び酸素と反応させて桂皮酸エステル類を製造するに際して、反応させて得た反応液中の脂肪族アルコール及び水の少なくとも一部を蒸留することによって除去し、かつ反応液中のパラジウム金属またはその化合物を炭素質担体に吸着せしめて貯別、分離回収することを特徴とする桂皮酸エステル類の製造法。

3. 発明の詳細な説明

本発明はパラジウム金属またはその化合物を触媒として使用し、アルコールの存在下にてステレン類を酸化的にカルボニル化して桂皮酸エステル類を製造するに際して、高価なパラジウム金属またはその化合物を効率よく回収し再使用することを可能ならしめる桂皮酸エステル類の製造法に関するものである。

する。

パラジウムを主触媒として、ステレン類の酸化的カルボニル化反応により桂皮酸エステル類を得る例としては、特開昭49-66619号公報、特開昭53-40709号公報、特開昭56-15242号公報、特開昭56-22749号公報、特開昭56-22750号公報、特開昭56-71039号公報、特開昭57-21343号公報、特開昭57-70836号公報等が挙げられる。これらの触媒反応系で反応させた桂皮酸エステルを含む反応液中には通常10 ppmから1,000 ppm程度のパラジウムが溶解あるいは微粒懸濁している(以下、溶解とは懸濁をも含めたものとする。)パラジウムは高価な物質であり、本反応系を工業的に経済的有利に実施せしめるためには、この反応液中に含まれるパラジウムを効率よく分離回収し、これを該反応に再使用可能であることが必須条件であると言える。

微量な溶解パラジウムは反応生成物の分離、精

製工程で装置内部の壁面への付着、あるいは製品及び副生物への混入等により損失する可能性が大きく、そのためこれら溶解バラジウムは分離、精製工程に送られる前に分離回収する必要がある。

このような高価なバラジウム以外にも、助触媒として好適に使用される銅または鉄の塩及びアルカリまたはアルカリ土類の塩についても、同様なことが言える。

そこで、本発明者らは、微量の溶解バラジウムを効率よく分離回収し、該反応に繰り返し使用し得る方法を提供すべく、検討を加えた結果、上記の酸化的カルボニル化反応の反応液を、加熱なしに減圧下にて処理しアルコール及び反応で生成した水の大部分を除くとともに、反応液中に溶解しているバラジウム化合物をあらかじめまたはあらたに添加した炭素質担体に吸着せしめることにより、上記目的を達成しうることを見出し、本発明に到達した。

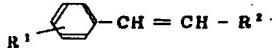
すなわち、本発明によれば、バラジウム金属またはその化合物の存在下に、ステレン類を脂肪族

アルコール、一酸化炭素及び酸素と反応させて桂皮酸エステル類を製造するに際して、反応させて得た反応液中の脂肪族アルコール及び水の少なくとも一部を蒸留することによって除去し、かつ反応液中のバラジウム金属またはその化合物を炭素質担体に吸着せしめて分離、分離回収することによって桂皮酸エステルが得られる。

本発明において、上記のアルコール及び水を蒸発させる効果は非常に大きく、それによつて、液体成分の大部分を固体として回収できるという現象を見い出したわけであり、反応液を未処理のまま、いきなり分別回収する方法に比べて、格段の触媒成分の回収率の向上を可能ならしめるものである。

次に、本発明を詳細に説明する。

本発明方法において好適に使用される原料は一般式



(式中、 R^1 は水素、ハロゲン、炭素原子数1～4のアルキル基または炭素原子数1～4のアルコ

キシ基を表わし、 R^2 は水素または炭素原子数1～6のアルキル基を表わす。)で示されるステレン類、炭素原子数1～4の脂肪族アルコール、一酸化炭素及び酸素である。

ステレン類としては、具体的にステレン、 β -メチルステレン、 α -メトキシステレン、 α -クロルステレン、 β -メチル- α -イソプロピルステレン、 β -アミルステレン等があげられる。

炭素原子数1～4の脂肪族アルコールの具体例としては、メタノール、エタノール、イソブロパノール、 α -ブタノール、 β -ブタノール等があげられるが、アセタール、ケタール、カルボン酸のオルトエステル、ジアルコキシクロアルカン、オルトホウ酸エ斯特爾等の反応系内で解離して上記のアルコールを放出し得る化合物を用いることもできる。

着火の一つである一酸化炭素及び酸素は純粋な状態で使用することもできるが、通常、アルゴン等の不活性ガスで隔離して爆発の危険から逃げる必要がある。

本発明方法による反応は、(a)バラジウム金属またはその化合物の存在下、より好適にはさらに、(b)銅塩または鉄塩及び(c)アルカリ金属塩、またはアルカリ土類金属塩、(ただし、(b)及び(c)の塩のうちの一方はハロゲン化物である)の存在下で、炭素質担体を懸濁させた系で行なわれる。

触媒のバラジウムとしては、バラジウム黒、担体付き金属バラジウム、テトラキス(トリフェニルホスフィン)バラジウム等の0価のバラジウム錯体、塩化バラジウム、硝酸バラジウム等の2価のバラジウムの無機塩、酢酸バラジウム、安息香類バラジウム等の2価のバラジウムのカルボン酸塩、ビス(アセチルアセテート)バラジウム、ビス(トリフェニルホスフィン)ジクロロバラジウム等の2価バラジウム錯体があげられる。

これらのバラジウムを担体に担持せしめて用いる場合には、シリカ、アルミナ、シリカアルミナ、マグネシア、チタニア、珪藻土、活性炭、グラファイト、炭酸バリウム、炭酸カルシウム等が担体として使用される。

硝塩または鉄塩としては、酢酸塩、プロピオン酸塩、酪酸塩、ステアリン酸塩、安息香酸塩等の有機カルボン酸塩、塩化第二銅等のハロゲン化物等があげられる。

また、アルカリ金属塩またはアルカリ土類金属塩としては、例えば、塩化リチウム、塩化ナトリウム、塩化カルシウム、塩化バリウム等のハロゲン化物、あるいは酢酸バリウム等の有機カルボン酸塩、炭酸塩、水酸化物等があげられる。

これら触媒として使用する三成分の混合比率について述べると、まず、パラジウム金属またはその化合物と銅または鉄の塩との原子比は1対1～5,000、より好ましくは1対10～500の範囲になるように使用するのが適当である。また、銅または鉄の塩とアルカリ金属またはアルカリ土類金属の塩とのモル比は1対0.01～100、より好ましくは1対0.1～10の範囲になるように使用するのが適当である。

さらに、本発明の反応を実施するうえで、他の触媒成分として有機酸を添加してもよい。有機酸

としては酢酸、プロピオン酸、酪酸等の脂肪族カルボン酸あるいは安息香酸のような芳香族カルボン酸が挙げられるが、脂肪族カルボン酸、特に酢酸が好ましい。有機酸の使用量はパラジウム金属あるいはパラジウム化合物1モルに対し1～50,000倍モル、さらに1～5,000倍モルの範囲がより好ましい。

本発明における炭素質担体の代表例としてはヤシ殻、果実殻、木炭、石炭、その他の炭素源を有する種々の原料を炭化、付活した多孔質の表面積が $100 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上の炭素質炭素の形態のものが好ましく、通常触媒担体として使用されている一般的な活性炭があげられる。

これら活性炭は使用の前に乾燥あるいは硝酸処理等の適当な処理を加えて使うこともできる。その他に、カーボンブラックまたはこれを成形したマクロポアを有する炭素質担体等も使用できる。

パラジウムを吸着した炭素質担体は該反応液との分離が容易に行なわれる。炭素質担体に吸着されるパラジウム量は反応速度、反

応器の大きさ、吸着効率の観点から、担体に対し0.01～5.0 wt%程度が好ましい。

本発明方法による反応を実施する場合、あらかじめ炭素質担体にパラジウム金属またはその化合物を吸着担持させた形態の触媒を用いるか、あるいは反応器内に炭素質担体を共存させて反応を行なうか、あるいはまた反応させて得た反応液中に新たに炭素質担体を加えて処理を行うことも可能である。反応溶媒は特に使用しなくとも支障はないが、場合により操作を円滑に行なうためには適当な不活性溶媒を使用することができる。たとえば、エーテル類、ケトン類、エステル類、芳香族炭化水素類、アミド類、尿素類、カーボネート類等が挙げられる。

反応温度の選択については、反応温度を高めることにより、桂皮酸エステル類の収率を向上させることができるが、あまり高くすると、ステレンの重合等の副反応の生起により、桂皮酸エステル類の選択性が低下するので、通常は常温～200°C、より好ましくは60～160°Cの範囲内の反応

温度が適当である。

本発明により得られる炭素質担体を含む反応液には微量のパラジウムおよびかなりの銅または鉄の塩とアルカリまたはアルカリ土類金属の塩が溶解している。

そこで、本発明の最も特徴的な操作であるアルコール及び反応で生成した水の蒸留分離の工程が必要となる。この蒸留操作はアルコール及び水の大部分あるいは全量を除くために必要な温度において減圧下で行なうことができる。このようにしてアルコール及び水を除いた炭素質担体を含む反応液中には、上記触媒種はほとんど溶解しておらず、固体物として沈殿している。

この活性炭含有固体物は一般的の沪別分離の操作により反応液から完全に分離することは容易である。分離された固体物は、そのままあるいはなんらかの処理を行なつた後、再び本発明の酸化的カルボニル化反応用の触媒として使用することができる。なお、有機酸を使用する場合は、有機酸の沸点にもよるが、アルコール、水等と共に蒸

留分離することが好ましい。

これらの反応及び分離回収工程は回分式にても、また連続的流通式にても可能である。

触媒を除いた反応液に対しては蒸留、抽出等の通常の分離手段を採用することにより、桂皮酸エステル類を分離收得することができる。

次に、本発明を実施例によりさらに具体的に説明するが、これらの実施例によつて本発明の範囲は倒限されるものではない。

実施例 1

磁気誘導回転式搅拌器、逆流冷却器、ガス導入管、液抜き出し栓を備えた内容積300 mlのテフロン内筒式ハステロイC製オートクレーブに活性炭担持パラジウム(2%Pd/A.C.)をPdとして0.5 mmol、酢酸第二銅2.00 mmol、塩化バリウム2.00 mmol、ステレン70 ml及びメタノール30 mlを充填し、窒素/酸素/一酸化炭素の混合気体(85.5/5.2/9.3の容積比)を導入して反応系内の圧力を20 kg/cm² Gとし、この圧力に保持したまま反応器出口ガス流速19.8 NL/hrで混合気

体を流通させながら、反応温度を120°Cに保つて5時間反応を行なつた。反応終了後、ガスの流通を止め、オートクレーブを冷却後、ガスをバージしてから触媒を含む全反応液を取り出した。この触媒を含む反応液を300 ml三ツロフラスコに移し、60°Cで減圧下で蒸留を行ない、反応液中に含まれているメタノール及び水の大部分を除いた。この蒸留済み反応液を室温で戻し、固体分と液体分とに分離し、その液体分中に溶解しているパラジウム、銅、塩素イオンの含有量を原子吸光分析及び化学分析により測定した。

その結果、パラジウム1.1 ppm、銅1152 ppm、塩素イオン6.7 ppmが溶解しており、逆に活性炭を含む固体分中への仕込み触媒量基準の回収率はパラジウム99.8%、銅92.2%、塩素イオン99.6%であった。なお、この反応では桂皮酸メチルが184.9 mmol生成していた。

実施例 2

実施例1と同一のオートクレーブに2%Pd/A.C.をPdとして0.5 mmol、酢酸第二銅2.00 mmol、

塩化バリウム2.00 mmol、ステレン70 ml及びメタノール30 mlを充填し、窒素/酸素/一酸化炭素の混合気体(84.2/5.3/10.5の容積比)を導入して反応系内の圧力を20 kg/cm² Gとし、この圧力に保持したまま、反応器出口ガス流速82.0 NL/hrで混合気体を流通させながら、反応温度を120°Cに保つて1時間半反応を行なつた。オートクレーブより取り出した触媒を含む反応液を60°C、減圧下で蒸留し、メタノール及び水の大部分を除き、原子吸光及び化学分析を行なつたところ、活性炭を含む固体分中への仕込み触媒量基準の回収率はパラジウム99.2%、銅93.6%、バリウム97.8%、塩素イオン97.7%であつた。なお、この反応では桂皮酸メチルが208.0 mmol生成していた。

実施例 3

実施例1と同一のオートクレーブに2%Pd/A.C.をPdとして0.5 mmol、酢酸第二銅2.00 mmol、塩化バリウム2.00 mmol、ステレン30 mlおよびメタノール70 mlを充填し、窒素/酸素/一酸

化炭素の混合気体(84.2/5.3/10.5の容積比)を導入して反応系内の圧力を20 kg/cm² Gとし、この圧力に保持したまま、反応器出口ガス流速38.1 NL/hrで混合気体を流通させながら反応温度を120°Cに保つて、2時間反応を行なつた。オートクレーブより取り出した触媒を含む反応液を60°C減圧下で蒸留し、メタノール及び水の大部分を除き、原子吸光及び化学分析を行なつたところ、活性炭を含む固体分中への仕込み触媒量基準の回収率はパラジウム99.8%、銅97.0%、バリウム99.6%、塩素イオン99.9%であつた。なお、この反応では桂皮酸メチルが190.3 mmol生成していた。

比較例 1

実施例2と同一のオートクレーブで同一の触媒反応条件にて反応を行なつて得た触媒を含む反応液をそのまま蒸留することなく、室温にて戻し、固体分と液体分に分離し、分析を行なつたところ、活性炭を含む固体分中への仕込み触媒量基準の回収率はパラジウム96.3%、銅66.2%、バリウム

56.1%、塩素イオン 77.7% であつた。

比較例 2

実施例 3 と同一のオートクレーブで同一の触媒反応条件にて反応を行なつて得た触媒を含む反応液をそのまま蒸留することなく、室温にて沪過し、固体分と液体分に分離し、分析を行なつたところ、活性炭を含む固体分中への仕込み触媒量基準の回収率はパラジウム 98.3%、銅 80.2%、バリウム 75.9%、塩素イオン 88.2% であつた。

特許出願人 三菱化成工業株式会社

代理人 白川 錠直

6

60 23 16 30

<p align="right">E14 MITSU BISHI CHEM IND KK 28.04.84-JP-087241 (18, 40, 85) C07c-67/56 C07c-69/61</p> <p align="center">Recovering palladium cpds. from crude cinnamate(s) - synthesised from styrene(s), aliphatic alcohol(s) carbon monoxide and oxygen</p> <p align="right">C86-001923</p> <hr/> <p>Prod'n. of a cinnamate comprises reacting a styrene, an aliphatic alcohol, carbon monoxide and oxygen in presence of palladium metal or palladium cpd.</p> <p>The novelty is that at least a part of the aliphatic alcohol and water in the reaction mixt. are removed by distillation; and palladium metal or cpd. is recovered by adsorption on carbon which is then filtered off from the reaction mixture.</p> <hr/> <p>ADVANTAGE</p> <p>Palladium metal and/or cpd. can be recovered practically completely. Average recovery of palladium is above 99.2%, c.f. 96-98% in the prior art.</p> <hr/> <p>MORE SPECIFICALLY</p> <p>Palladium metal is used together with (a) cupric or ferric salt(s) (e.g. carboxylic acid salt or halide and (b) alkali metal or alkaline earth metal salt as catalyst.</p>	<p align="right">*J6 0231630-A</p> <hr/> <p align="center">E10-G2A) N(2-F)</p> <p align="center">Palladium metal and/or cpd. is dissolved in the reaction mixture at 10-1000 ppm.</p> <p align="center">Carbon (typically active carbon) is used as carrier of components of the catalyst are adsorbed on the C.</p> <p align="center">Aliphatic alcohol(s) and water are distilled off from the reaction mixture, after which the content of dissolved catalytic components in the reaction mixt. is practically zero.</p> <p align="center">Finally, carbon on which catalyst components are adsorbed is filtered off. (5ppw1290ARDWGN00/0).</p>
---	---